

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. C01B 25/32 (2006.01)	(11) 공개번호 10-2006-0056093 (43) 공개일자 2006년05월24일
---	--

(21) 출원번호 10-2004-0095370

(22) 출원일자 2004년11월19일

(71) 출원인 학교법인연세대학교  
서울 서대문구 신촌동 134번지

(72) 발명자 이인섭  
서울 서초구 잠원동 동아아파트 105-808  
박중철  
서울 서대문구 연희동 740 연희성원 APT 105-701

(74) 대리인 손민

심사청구 : 있음

(54) 은을 함유하는 인산칼슘 필름 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 은을 함유하는 인산칼슘 필름 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 분말을 소결 합성하여 증착물을 제조하고, 상기 증착물을 전자빔 증착기를 이용하여 임플란트 기판 상에 증착 시키면서 동시에 엔드-홀 형 이온총을 이용한 이온 빔 보조 투사로 증착시켜 인산칼슘 필름을 제조하고, 인산칼슘 필름이 코팅된 샘플을 질산 은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액 내에 담금으로써 은(Ag) 이온을 필름 내에 도입시킨 은을 함유하는 인산칼슘 필름 및 그의 제조방법을 제공한다.

대표도

도 1

색인어

인산칼슘, 은, 필름, 이온빔, 증착

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 제조된 인산칼슘 코팅필름의 Ca/P 비율을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 인산칼슘 코팅필름의 생리학적 사린(saline) 용액 내에서의 용해속도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 인산칼슘 코팅필름을 0.4M AgNO<sub>3</sub>내에 (a) 침지시키지 않고, (b) 30분 동안 침지한 후에 대한 XPS 스펙트럼(spectra)을 나타낸 그래프이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 은을 함유하는 인산칼슘 필름 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 Ar 이온빔의 동시 투사(simultaneous bombardments)와 함께 수산화아파타이트(hydroxyapatite)의 전자빔 증착에 의하여 인산칼슘 필름을 증착시키고, 상기 인산칼슘 필름에 은을 도입시켜 제조되는 은을 함유하는 인산칼슘 필름 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

생활성 세라믹인 인산칼슘은 인간의 뼈의 무기 성분과 함께 그 자체의 화학적 동질성으로 인하여 주변 뼈와 직접 접합 또는 이식의 안전을 초래한다. 인산칼슘은 일정한 Ca/P 비율의 군에 의하여 분류될 수 있으며, Ca/P 비율과 함께 다른 용해율을 나타낸다. 방출된 Ca<sup>2+</sup>은 골모세포를 활성화시키고 뼈 형성을 향상시키기 때문에 인산칼슘의 생활성은 Ca/P 비율에 상당히 의존한다.

생체 이식용 임플란트의 코팅 필름에 많이 사용되고 있는 인산칼슘은 일정한 Ca/P 비의 그룹에 의해 분류될 수 있다. 수산화아파타이트 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>의 Ca/P 비는 1.67이고, 각종 인산칼슘의 Ca/P 비는 0.5 내지 2.0의 범위이다. Ca/P 비가 가장 높은 인산칼슘은 Ca<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)로서 표시되는 힐젠스톡카이트(higenstockite)이며, Ca/P 비가 최저인 인산칼슘은 메타인산칼슘 Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>이다. 인산칼슘의 생체활성은 이들 화합물의 용해도에 좌우되는데 이유는 방출된 Ca<sup>2+</sup>가 골아세포를 활성화시키고 골 형성을 증진시키기 때문이다[L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 81(1998) 1705; R.Z. LeGeros, Clin. Mater. 14(1993) 65]. 각종 인산칼슘은 상이한 화학적 성질과 구조에 기인하여 상이한 용해도를 갖는다.

인산칼슘의 일 형태인 수산화아파타이트(HA)는 인체 뼈의 무기질 성분과 화학적 성질에 있어 유사하고 생체적합성이 우수하여 생의학적 응용에 대해 광범위하게 연구되어 왔다[L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1487; K.D. Groot, Ceramics International 19 (1993) 363; J.F. Osborn, Biomaterials 1(1980) 108; K.D. Groot, Biomaterials 1 (1980) 47]. 따라서 수산화아파타이트를 인체 내의 뼈에 이식하면 주변세포들과 잘 어울리고 접합부위의 뼈와 직접적으로 빠르게 화학결합을 하는 장점이 있다. 따라서 수산화아파타이트를 임플란트 기관의 표면에 코팅을 하면 금속 임플란트 기관이 갖는 기계적 강도의 우수성과 수산화아파타이트가 갖는 생체적합성의 장점을 모두 갖는 우수한 임플란트 재료를 얻을 수 있다.

이러한 임플란트 기관으로는 바이오세라믹의 골 전도성과 금속의 우수한 기계적 특성을 겸비한 이유로 해서 순수한 상용 Ti를 사용하며, 여기에 수산화아파타이트를 증착시키는 데는 다양한 코팅 방법이 사용되고 있다. 이러한 코팅 방법으로는 플라즈마 스프레이, 딥 코팅, 전자 빔 증착, 스퍼터링, 레이저 증착 등이 잘 알려져 있다.

인체 내에서 인산칼슘의 용해도, 즉 안정적으로 존재할 수 있는 수명을 결정하는 데는 코팅층 내의 Ca/P 비가 중요한 영향을 미치는데, 상기와 같은 종래의 방법에서는 인산칼슘 코팅층의 Ca/P 비를 능동적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.

인체에 삽입되는 임플란트의 코팅 필름에서, 다양한 Ca/P 비의 인산칼슘은 각기 생체 내에서의 용해도, 생체친화성이 달라 코팅층의 Ca/P 비는 임플란트의 수명에 지대한 영향을 미친다. 최근에 와서는 이온 빔 보조 증착법(Ion Beam Assisted Deposition, IBAD)을 사용하여 다양한 Ca/P 비를 갖으며, 금속 임플란트와의 밀착력이 우수하고 치밀한 인산칼슘 박막 증착법이 개발되었다.

즉, 임플란트가 지녀야 할 중요한 특성은 기관과 코팅 재료와의 높은 접착력, 인체 내에서의 낮은 용해도 등을 가져야 한다. 임플란트의 용해 속도가 골 성장속도나 임플란트가 안정화되는 속도보다 빠르면, 코팅 재료가 역할을 제대로 하지 못하게 된다.

이상과 같이, 금속 등의 기관을 임플란트 재료로 사용하는데 있어서 가장 큰 문제인 낮은 생체활성을 보완하기 위하여 생체활성이 높은 세라믹 재료인 인산칼슘, 예를 들면 수산화아파타이트를 코팅하게 된다.

한편, 대한민국 특허출원 제2000-002655호는 생체 이식용 복합체 제조방법과 관련하여, 기관 표면에 아파타이트 박막을 형성하면서, 형성되는 아파타이트 박막에 이온 빔을 조사하는 단계를 포함하는 이식용 복합체의 제조방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 발명은 아파타이트를 증착물로 사용하고 있으며, 생체 내에서의 용해도 및 생체적합성과 관련하여 중요한 증착 코팅 필름의 핀홀 구조 형성의 조절에 관하여는 아무런 언급이 없다.

여러 종류의 인산칼슘은 일반적으로 소결체의 빈약한 기계적 물성치 때문에 코팅 물질로서 금속 이식물에 적용된다.

주변 뼈에 이식물의 고정은 뼈를 이식물에 접촉하게 연결시키고, 뼈 접촉의 퍼센트가 높을수록 이식물의 보다 안정한 결과를 가져온다. 뼈 이식물에 의해서 감염이 야기되었을 때, 치료방법은 보다 복잡해지고, 이식물 표면에 박테리아 집락(colony)이 형성됨으로 인하여 이식물이 느슨해 지기 때문에 이식실패를 초래한다. 은(Silver)은 100년 이상 동안, 그리고 인정된 장치에 사용된 15년 동안의 기록에 의하면 광범위한 박테리아에 효과적인 치료제로서 알려져 왔다. 따라서 본 발명에서는 뼈 이식물의 감염을 방지하기 위하여 뼈 이식물에 은을 도입시켜 은을 함유하는 인산칼슘을 완성하기에 이르렀다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명자는 전자 빔 증착을 이용하여 인산칼슘 코팅층을 Si 웨이퍼 또는 순수한 상용 Ti 상에 증착시키면서, Ar 이온 빔을 동시에 투사하여 인산칼슘 필름을 제조한 후, 이를 질산은 용액에 담그어 은을 필름 내에 도입함으로써 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 제조하기에 이르렀다.

본 발명의 목적은 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 은을 함유하는 인산칼슘 필름의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

### 발명의 구성 및 작용

하나의 양태로서, 본 발명은 수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 분말을 소결 합성하여 증착물을 제조하고, 상기 증착물을 전자빔 증착기를 이용하여 임플란트 기관 상에 증착 시키면서 동시에 엔드-홀 형 이온총을 이용한 이온 빔 보조 투사로 증착시켜 인산칼슘 필름을 제조하고, 인산칼슘 필름이 코팅된 샘플을 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액 내에 담금으로써 은(Ag) 이온을 필름 내에 도입시킨 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 제공한다.

또 다른 양태로서, 본 발명은 수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 분말을 소결 합성하여 증착물을 제조하는 단계; 상기 증착물을 전자빔 증착기를 이용하여 임플란트 기관 상에 증착 시키면서 동시에 엔드-홀 형 이온총을 이용한 이온 빔 보조 투사로 증착시켜 인산칼슘 필름을 제조하는 단계; 및 인산칼슘 필름이 코팅된 샘플을 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액 내에 담금으로써 은(Ag) 이온을 필름 내에 도입시켜 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 제조하는 단계를 포함하여 이루어지는 은을 함유하는 인산칼슘 필름의 제조방법을 제공한다.

바람직하게, 상기 기관은 실리콘(Si) 웨이퍼 또는 순수한 티타늄(Ti) 일 수 있다. 바람직하게, 상기 이온 빔 투사에 사용되는 이온 빔은 Ar 이온 빔일 수 있다. 바람직하게, 상기 인산칼슘 필름 내에 Ca/P의 비율은 1.2 내지 2.0 일 수 있다. 바람직하게, 상기 이온총의 전압은 110 내지 130 V이며, 전류는 0.2 내지 0.8 A 일 수 있다. 바람직하게 상기 질산은 용액의 농도는 0.2 내지 0.6M 일 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서는 Ar 이온빔의 동시 투사(simultaneous bombardments)와 함께 수산화아파타이트(hydroxyapatite)의 전자빔 증착이 여러 가지의 Ca/P 비율로 얇은 인산칼슘 필름을 증착시키기 위하여 사용되며, 상기 인산칼슘 필름은 은이 도입되어 항미생물 효과가 있다.

본 발명에 사용되는 수산화아파타이트의 증착물은 1000~1100℃, 바람직하게는 1150℃에서 1~3시간, 바람직하게는 2시간 동안 대기에서 상업용  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  분말(Alfa Aesar Co., Ward Hill, MA, USA)을 소결하여 합성한다.

본 발명에서는 수산화아파타이트의 증착물을 증착시키기 위한 기관으로는 기계적 강도가 우수한 티타늄, 티타늄 합금, 예를 들면 Ti-6Al-4V(30), 티타늄/백금 합금, 코발트/크롬 합금 및 스테인레스강, 비철금속 합금, 고분자 재료, 실리콘 웨이퍼 등이 사용 가능하며, 이에 제한되지 않는다. 다양한 물리적 성질, 예를 들면 기계적 강도, 불활성도 및 경량성 등을 고려하면, 바람직하게는 티타늄 합금(Ti-6Al-4V(30))이다. 본 발명에서는 순수한 티타늄(10φ 2t) 및 실리콘 웨이퍼가 기관으로 사용된다.

본 발명에서는 인산칼슘의 이온빔 보조 증착을 위하여, 전자빔 증착기(15kW rated power supply, Telemark, USA) 및 엔드-홀 형 이온총(end-hall type ion gun)(Commonwealth Scientific, USA)을 사용한다. 일단  $1 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-7}$  torr, 바람직하게는  $2 \times 10^{-7}$  torr의 통상적인 기본 압력의 적절한 진공이 얻어졌을 때, 이온총(120V, 2A)으로부터 생성되는 Ar 이온빔은 10 ~ 30분, 바람직하게는 20분 동안 기관을 세척하기 위하여 사용된다.

본 발명에서는 수산화아파타이트 증착물(evaporant)의 증기 플럭스(flux)가 생성되어 회전하는 기관에 증착되는 동안에 Ar 이온빔을 동시에 투사하여 기관 상에 증착물을 증착시킨다.

본 발명에서 사용되는 이온총의 전압은 110 ~ 130V, 바람직하게는 120V이며, 전류는 동시 투사를 위하여 0.1 ~ 10A, 바람직하게는 0.2 ~ 0.6A이다.

본 발명에 의하여 증착된 필름의 형태는 광학 현미경(Olympus, PMG-3, Japan)을 가지고 관찰하며, 표면은 XPS (PHI-5700, PHI, Minnesota, USA)에 의하여 특징 지워지며, Ca/P 비율은 플라즈마 원자발광 스펙트로스코프(JY-138, JOBINYBON, Ultrace, France)에 의하여 측정된다.

도 1은 수산화아파타이트 코팅층의 Ca/P 비율에 대한 이온빔 보조 효과를 나타낸 것이다. 이온빔 보조 투사없이 증착한 경우에 비하여 Ar 이온 빔을 투사하는 경우 Ca/P 비율이 현저히 증가하고 있음을 나타내고 있다.

도 2는 생리학적 사린(saline) 용액 내에 인산칼슘 코팅층의 용해속도를 나타낸 것으로서, 인산칼슘 코팅층의 Ca/P 비율이 1.8인 경우에 생리학적 사린(saline) 용액에서 가장 낮은 용해속도를 나타냄을 보여주고 있다. 인산칼슘 코팅층의 용해도는 코팅층이 결정질 또는 비결정질 이나에 따른다는 것이 알려져 있다.

은 이온은 Ag이 Ca를 격자 내에 되돌리는 것으로 알려져 있기 때문에 0.2 내지 0.6M, 바람직하게는 0.4M AgNO<sub>3</sub> 용액 내에 인산칼슘이 코팅된 샘플을 담금으로써 도입된다.

도 3은 0.4M AgNO<sub>3</sub> 용액 내에 (a) 침지시키지 않고, (b) 30분 동안 침지시킨 후에 인산칼슘 코팅층을 Ar 스퍼터(sputter)로 1 분간 세척한 후에 얻어진 XPS 스펙트럼을 나타내고 있으며, Ca이 Ag으로 대체되었음을 보여주고 있다.

본 발명에 따른 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 셰이크 플라스크(shake flask) 방법에 의하여 항미생물 효과를 측정한 결과, 대조군에 관한 박테리아 내에 퍼센트 감소는 은(Ag)이 도핑된 표면은 접촉부위에 박테리아를 감소시키는데 거의 100 퍼센트 효과가 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더욱 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1 : 수산화아파타이트의 증착물 제조

상업용 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 분말을 소결·합성하여 수산화아파타이트의 증착물을 하기와 같이 제조하였다.

수산화아파타이트 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 분말(Alfa Aesar Co., Ward Hill, MA, USA)을 100℃에서 건조시킨 다음, 850℃에서 3시간 동안 하소시키고, 최종적으로 1050℃에서 2시간 동안 대기에서 소결하여 합성하였다.

#### 실시예 2 : 기관상에 인산칼슘 코팅 필름의 증착

증착물을 증착시키기 위한 기관으로서 실리콘 와퍼 및 상업적으로 순수한 Ti (10φ 2t)을 매끄럽게하기 위하여 1 마이크로 연마하여 사용하였다.

인산칼슘의 이온빔 보조 증착을 위하여, 전자빔 증착기(15kW rated power supply, Telemark, USA) 및 엔드-홀 형 이온총(end-hall type ion gun)(Commonwealth Scientific, USA)이 사용되었다. 일단  $2 \times 10^{-7}$  torr의 통상적인 기본 압력의 적절한 진공이 얻어졌을때, Ar 이온빔은 이온총(120V, 2A)으로부터 생성되고, 20분 동안 기관을 세척하기 위하여 사용되었다.

증착물(evaporant)의 증기 플럭스(flux)가 생성되어 회전하는 기관에 증착되는 동안에 Ar 이온빔을 동시에 투사하였다. 이온총은 120V 전압으로 설정되었으며, 전류는 동시 투사를 위하여 0.2A, 0.4A 또는 0.6A로 설정되었다. 증착율은 1 Å/s 이었으며, 표면 프로파일러(profiler)(P-10, Tencor, Santa Clara, CA, USA)로 측정된 최종두께는 1.5 마이크로 이었다.

### 실시예 3 : 코팅 필름의 구조 평가

형태는 광학 현미경(Olympus, PMG-3, Japan)을 가지고 관찰하였으며, 표면은 XPS (PHI-5700, PHI, Minnesota, USA)에 의하여 특징 지워졌다. Ca/P 비율은 플라즈마 원자발광 스펙트로스코프 측정(JY-138, JOBINYBON, Ultrac, France)에 의하여 결정되었다.

도 1은 코팅층의 Ca/P 비율에 대한 이온빔 보조 효과를 나타낸 것이다. 이온빔 보조 투사없이 증착한 경우에는 1.23의 낮은 Ca/P 비율을 가졌다. 그러나 Ca/P 비율은 0.2A 로 설정된 이온총으로부터 나오는 Ar 이온빔 투사에 의하여 1.80으로 현저히 증가하였고, 그리고 빔 전류를 추가적으로 증가시킬수록 Ca/P 비율은 점차적으로 증가하였다. 동시 이온빔 보조의 효과는 코팅층의 Ca/P 비율에서 관찰된 증가에서 인의 상대농도를 감소시켰다.

인산칼슘 코팅층의 Ca/P 비율은 생활성에 직접적으로 연관되며, 1.8의 Ca/P 비율을 갖는 코팅층은 도 2에 나타낸 바와 같이, 생리학적 사린(saline) 용액에서 가장 낮은 용해속도를 나타내었다.

상기 용해속도는 표면 프로파일러(profiler)로 측정하였다. 필름의 반을 방수 테이프로 씌운 후, 시편을 설정된 시간 동안 용액에 담가두었다가 드러난 부분과 드러나지 않은 부분 사이 단계가 측정되었으며, 용해속도로 전환되었다. 인산칼슘 코팅층의 용해도는 코팅층이 결정질 또는 비결정질 이냐에 따른다는 것이 알려져 있다. Ar 이온빔의 동시 투사로 e-빔 증착에 의하여 형성된 코팅층의 용해속도는 코팅층이 비결정질이기 때문에 상대적으로 높지만, 후-열처리에 의하여 감소되었다. 630°C에서 열처리 후에 XRD 분석은 코팅층에서 판명되지 않은 수산화아파타이트 피크의 발달을 가리켰다.

### 실시예 4 : 은이온의 도입

은 이온은 Ag이 Ca를 격자 내에 되돌리는 것으로 알려져 있기 때문에 0.4M AgNO<sub>3</sub> 용액 내에 인산칼슘이 코팅된 샘플을 30분 동안 담금으로써 도입되었다.

### 실시예 5 : 은을 함유하는 인산칼슘 필름에 대한 분석

도 3은 0.4M AgNO<sub>3</sub> 에서 (a) 침지 시키지 않고, (b) 30분 동안 침지 시킨 후에 인산칼슘 코팅층을 Ar 스퍼터(sputter)로 1 분간 세척한 후에 얻어진 XPS 스펙트럼을 나타내고 있으며, Ca이 Ag으로 대체되었음을 보여주고 있다. 은이 도핑(doping)된 인산칼슘 코팅층을 Ar 스퍼터(sputter)로 6분 동안 에칭한 후, 코팅층의 두께가 120Å(스퍼터링 속도를 20Å/초로 가정) 정도 깎였음에도 불구하고 은이 거의 동일한 피크 강도로 관찰되어 적어도 은이 인산칼슘 코팅층의 내부에까지 존재함을 확인할 수 있었다.

하기 표 1은 셰이크 플라스크(shake flask) 방법에 의하여 행해진 은이 도핑된 시편의 항미생물 효과의 결과를 나타낸 것이다. 테스트는 37°C로 조절된 완충용액 내에서 부유된 *Escherichia Coli* ATCC 8739와 함께 Ag이 도핑된 그리고 샘플의 직접 접촉이 포함된다. 샘플은 4시간 및 24시간 동안 연속적으로 흔들려 주었다. 4시간 또는 24시간 후에 한번 제거되면 용액은 연속적으로 희석되어 플레이트 카운트 방법을 사용하여 계산되었다.

[표 1]

	Ag 이 도입된 인산칼슘 필름	대조군	세포현탁
접종	$1.5 \times 10^6$ CFU/ml	$1.5 \times 10^6$ CFU/ml	$1.5 \times 10^6$ CFU/ml
4 hr	< 10 CFU/ml	$\gg 1 \times 10^8$ CFU/ml	$\gg 1 \times 10^8$ CFU/ml
24 hr	< 10 CFU/ml	$\gg 1 \times 10^8$ CFU/ml	$\gg 1 \times 10^8$ CFU/ml

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 대조군에 관한 박테리아 내에 퍼센트 감소는 은(Ag)이 도핑된 표면은 접촉부위에 박테리아를 감소시키는데 거의 100퍼센트 효과가 있었다.

#### 발명의 효과

본 발명에 의하여 Ar 이온빔의 동시 투사함과 동시에 증착물로서 수산화아파타이트의 전자빔 증발에 의하여 증착시킴으로써 Ar 이온빔을 투사하지 않는 경우 보다 여러 가지 높은 Ca/P 비율을 갖는 인산칼슘 필름을 형성할 수 있으며, 은(Ag)이 도핑된 표면은 대조군과 접촉하는 박테리아를 감소시키는데 거의 100% 효과가 있다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 분말을 소결 합성하여 증착물을 제조하고, 상기 증착물을 전자빔 증착기를 이용하여 임플란트 기관 상에 증착 시키면서 동시에 엔드-홀 형 이온총을 이용한 이온 빔 보조 투사로 증착시켜 인산칼슘 필름을 제조하고, 인산칼슘 필름이 코팅된 샘플을 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액 내에 담금으로써 은(Ag) 이온을 필름 내에 도입시킨 것을 특징으로 하는 은을 함유하는 인산칼슘 필름.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 이온 빔 투사에 사용되는 이온 빔이 Ar 이온 빔임을 특징으로 필름.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 인산칼슘 필름 내에 Ca/P의 비율은 1.2 내지 2.0 임을 특징으로 하는 필름.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액의 농도는 0.2 내지 0.6M 임을 특징으로 하는 필름.

##### 청구항 5.

수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 분말을 소결 합성하여 증착물을 제조하는 단계;

상기 증착물을 전자빔 증착기를 이용하여 임플란트 기관 상에 증착 시키면서 동시에 엔드-홀 형 이온총을 이용한 이온 빔 보조 투사로 증착시켜 인산칼슘 필름을 제조하는 단계; 및

인산칼슘 필름이 코팅된 샘플을 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액 내에 담금으로써 은( $\text{Ag}$ ) 이온을 필름 내에 도입시켜 은을 함유하는 인산칼슘 필름을 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 은을 함유하는 인산칼슘 필름의 제조방법.

## 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 이온 빔 투사에 사용되는 이온 빔이 Ar 이온 빔임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 인산칼슘 필름 내에 Ca/P의 비율은 1.2 내지 2.0 임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 8.

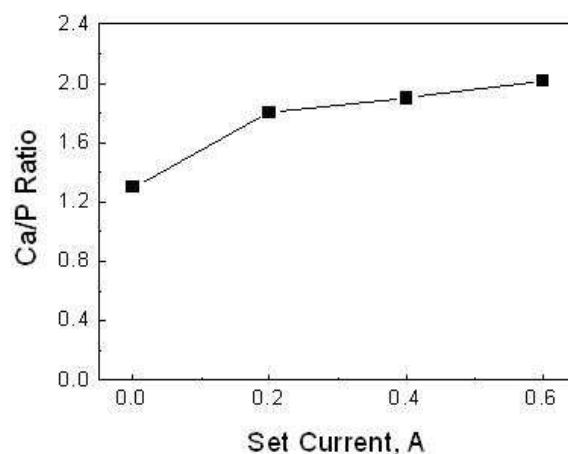
제 5 항에 있어서, 상기 이온총은 전압이 110 내지 130 V로 설정되며, 전류는 0.2 내지 0.8 A로 설정되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 9.

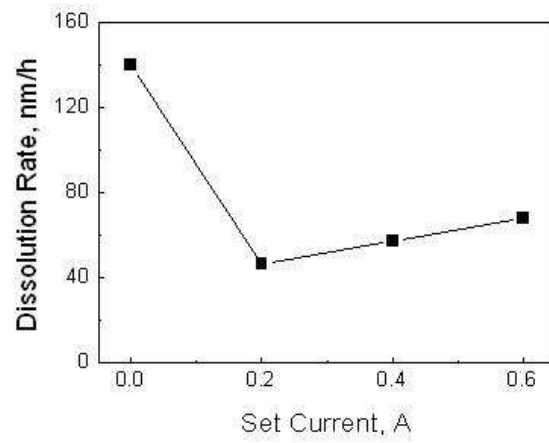
제 5 항에 있어서, 상기 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 용액의 농도는 0.2 ~ 0.6M임을 특징으로 하는 방법.

## 도면

도면1



도면2



도면3

